

änderungen, da einerseits das Quecksilber leicht verschmutzt, andererseits die Platinspitze, auf deren Unveränderlichkeit die Genauigkeit der Einstellung beruht, leicht abgenutzt wird. Für weniger grosse Ansprüche an Temperaturkonstanz wird diese allereinfachste Art der Regulierung aber immerhin häufiger angewandt. Diesbezügliche Anordnungen sind u. a. vorgeschlagen worden von W. R. Bousfield¹⁾, von Regaud und Fouilland²⁾ in ganz ähnlicher Form, wie oben beschrieben. Bei einem von R. Müncke³⁾ in den Handel gebrachten Regulator wird der Dampfdruck einer niedrig siedenden Flüssigkeit auf eine mit Quecksilber gefüllte Metallmembrane geleitet und bewegt dadurch einen auf dem Quecksilber ruhenden Schwimmer, der zur Öffnung und Schliessung des Heizstromkreises dient. Auf dem Prinzip der Übertragung des Dampfdruckes durch eine Membrane, sodass das Quecksilber nicht mit dem Dampf in Berührung kommt, beruht auch ein in derselben Mitteilung beschriebener Gaszuführungsregulator.

Einen Metallregulator⁴⁾, bei dem die Wärmeausdehnung einer Feder aus zwei Metallen durch Hebelübertragung dazu dient, den Kontakt zu schliessen und zu öffnen, fertigt H. Seibert⁵⁾, Werkstätte f. Elektroheizung Berlin-Pankow an.

Für Fälle, in denen weder Gas noch elektrischer Strom als Heizquellen vorhanden sind, hat L. v. Heydenreich⁶⁾ eine Anordnung vorgeschlagen, bei der ein Quecksilberregulator eine Klappe im Schornstein einer als Heizquelle dienenden Lampe verschliesst, sodass die Heizgase entweder den Thermostaten treffen oder durch ein schiefes Nebenrohr seitlich abgeleitet werden. Der Apparat ist durch R. Müncke, Berlin zu beziehen. J. Lendvai⁷⁾ benutzt bei Alkoholheizung einen Thermoregulator für die Luftführung zur Flamme und regelt dadurch die Flammentemperatur.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl. Die Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, welche sich schon früher⁸⁾ mit der Manganbestimmung nach dem Chloratverfahren befasst hat, ist dieser Frage nochmals näher getreten und hat auf Grund eines sehr umfangreichen Analysenmaterials Bericht erstattet.⁹⁾ Der Hauptvorteil des Chloratverfahrens gegenüber der

¹⁾ Chem. News **105**, 13 (1912). — ²⁾ Ann. Chim. analyt. appl. **14**, 191 (1909); durch Chem. Zentrbl. **80**, I, 1789 (1909). — ³⁾ Chem. Ztg. **36**, 659 (1912). — ⁴⁾ Über einen ähnlichen Metallregulator vergl. diese Ztschrft. **54**, 466 (1915). — ⁵⁾ Chem. Ztg. **38**, 888 (1914). — ⁶⁾ Zentrbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **73**, 444 (1914); durch Chem. Zentrbl. **86**, I, 413 (1915). — ⁷⁾ Ztschrft. f. wissenschaftl. Mikroskop. **25**, 303 (1909); durch Chem. Zentrbl. **80**, I, 809 (1909). — ⁸⁾ Vergl. diese Ztschrft. **43**, 566 (1904). — ⁹⁾ Stahl u. Eisen **35**, 918 (1915).

Volhard-Wolff'schen Methode liegt darin, dass die Einwäge weit grösser genommen werden kann, und dass die Titration in dem Lösungsgefäss selbst geschieht, was bei genauen Bestimmungen nach Volhard-Wolff nicht der Fall ist, da ein Abfiltrieren des Eisenniederschlags hierbei vorzuziehen ist. Zum Lösen des Mangansuperoxydniederschlags ist Oxalsäure weit mehr zu empfehlen als Ferroammonsulfat und zwar wegen der leichten Oxydierbarkeit des letzteren. Für Ferromangane ist das Chloratverfahren nicht zu empfehlen, es bietet hingegen für die Betriebskontrolle in Eisen- und Stahlwerken manche Vorteile. Auch bei Chrom- und Wolframstahl dürfte das Verfahren kaum in Betracht kommen, da sich diese ohnehin nur unvollständig in Salpetersäure lösen. Für solche legierten Stähle führt daher die Volhard-Wolff'sche Methode sicherer zum Ziel.

Die Kommission schreibt die folgende Arbeitsweise vor: Man löst 1—3 g Eisen, bzw. Stahl, bei Spiegeleisen 0,5 g, in 60 ccm Salpetersäure D. 1,2; bei grauem Roheisen wird zur Entfernung des Graphits durch Glaswolle filtriert und das Filter mit Salpetersäure D. 1,2 ausgewaschen. Nach dem Verschwinden der braunen Dämpfe werden 6—8 g chlorsaures Kali in Tabletten oder grossen Krystallen zugegeben und die Lösung auf ein Drittel bis zum Entweichen dichter weisser Nebel eingedampft. Die etwas abgekühlte Lösung wird, ohne verdünnt zu werden, durch ein Asbestfilter filtriert und zunächst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Bei Verwendung von Papierfiltern ist die Lösung vor dem Filtrieren auf 100—150 ccm zu verdünnen. Der Mangansuperoxydniederschlag wird darauf mit dem Asbestfilter in das Fällungsgefäss zurückgebracht, 10—20 ccm Oxalsäurelösung und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:3) hinzugegeben und mit heissem Wasser verdünnt. Nach dem Lösen des Mangansuperoxydes wird der Überschuss an Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert. Bei der Verwendung von Ferroammonsulfat ist der Niederschlag in der Kälte zu lösen und die Titration bei Zimmertemperatur vorzunehmen.

Die erforderlichen Lösungen werden folgendermaßen hergestellt: Oxalsäurelösung: 25 g kristallisierte Oxalsäure werden in 1 l Wasser gelöst, die Lösung wird in ein Gemisch von 1600 ccm Wasser und 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Ferroammonsulfatlösung: 52 g krystallisiertes Salz werden in Wasser unter Zusatz von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu 1 l gelöst. Kaliumpermanganatlösung: 4,2 g KMnO_4 werden in 1 l Wasser gelöst; die Bereitung der Lösung erfolgt wie bei der Methode von Volhard-Wolff.¹⁾ Die Lösung wird zweckmäßig so verdünnt, dass 1 ccm derselben 1 ccm der Oxalsäure-, bzw. Ferroammonsulfatlösung entspricht. Der Titer der Permanganatlösung wird mit Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalt in der beschriebenen Weise unter Zugabe einer entsprechenden Menge von manganfreiem Ferrinitrat bestimmt. Für Betriebszwecke kann die Lösung auf Natriumoxalat Sörensen eingestellt werden.

1) Vergl. diese Ztschrft. 53. 289 (1914).

Die Chemikerkommission¹⁾ hat sich weiter mit dem Persulfatverfahren²⁾ beschäftigt und dabei festgestellt, welchen Einfluss die Zusätze wechselnder Mengen von Salpetersäure, Ammoniumpersulfat und Silbernitrat, sowie das Umschwenken und die Temperaturen von 15–30° C. während der Titration ausüben. Die graphisch dargestellten Versuchsergebnisse lassen erkennen, dass bei dem Verfahren gleichmäßige Bedingungen eingehalten werden müssen. Nach dem Ausfällen des Silbers mit Kochsalz wird der Einfluss verschieden grosser Zusätze an Salpetersäure, Persulfat und Silbernitrat nahezu vollständig aufgehoben. Die Lösung darf jedoch nach dem Chlornatriumzusatz nicht unbegrenzt lange bis zur Titration stehen bleiben, wenn auch eine Rückbildung von Permanganat unmöglich geworden ist. Die Titration hat vielmehr gleich nach dem Ausfällen des Silbers zu geschehen. Was den Einfluss fremder Metalle auf das Persulfatverfahren anbetrifft, so sind nur das Chrom und Kobalt für das Erkennen des Endpunktes hinderlich, und zwar ersteres infolge Gelbfärbung, letzteres infolge von Rosafärbung der Lösung. Da sich jedoch chromhaltige Stähle in Salpetersäure nur unvollständig lösen, können diese für das Persulfatverfahren nicht in Betracht kommen.

Es wird die folgende Arbeitsvorschrift gegeben: 0,2 g Späne werden in 15 *ccm* Salpetersäure D. 1,2 gelöst, bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe erhitzt und nach Zusatz von 50 *ccm* Silbernitrat- und 2 *ccm* Persulfatlösung (bei Stählen mit mehr als 1% Mangan entsprechend mehr) auf etwa 60° C. erwärmt. Nach etwa 5 Minuten wird die Lösung abgekühlt, auf 120–130 *ccm* verdünnt und nach Zugabe von 3 *ccm* Chlornatriumlösung (12 g auf 1 l) mit arseniger Säure titriert. In Fällen, wo eine grössere Einwage (1 g) angezeigt erscheint, ist der Zusatz der Reagenzien entsprechend zu ändern, bezw. eine stärkere Silbernitrat- und Arsenigsäurelösung anzuwenden. Die Titration muss unmittelbar nach dem Chlornatriumzusatz erfolgen, da bereits nach 5 Minuten der Titer durch geringeren Verbrauch an arseniger Säure eine Erhöhung erfährt.

Die Silberlösung enthält 1,7 g AgNO_3 , die Persulfatlösung 500 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 1 l. Zur Herstellung der Arsenigsäurelösung werden 5 g As_2O_3 und 15 g Na_2CO_3 in heissem Wasser gelöst und auf 10 l verdünnt. Es empfiehlt sich, die Persulfatlösung nicht in zu grossen Mengen herzustellen, da sie in etwa drei Wochen schon wesentlich an ihrer Wirkung einbüsst.

Das Persulfatverfahren besitzt als Schnellmethode einen nicht zu verkennenden Wert. Die Einwage muss freilich verhältnismässig gering genommen werden, wodurch besonders bei ungleichmäßigem Material das Ergebnis erheblich beeinflusst werden kann. Die Titerstellung muss genau so erfolgen wie die Titration der zu untersuchenden

¹⁾ Stahl u. Eisen **35**, 947 (1915). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **43**, 653 (1904) und **52**, 223 (1913).

Probe. Der Mangangehalt eines hierzu zu benutzenden Normalstahles ist nach Volhard-Wolff unter den früher ¹⁾ angegebenen Bedingungen festzustellen.

Im Anschluss an die vorstehenden Manganbestimmungsverfahren hat sich die Chemikerkommission ²⁾ mit dem Wismutverfahren ³⁾ beschäftigt. Sie gibt zunächst eine Zusammenstellung der verschiedenen Arbeitsweisen, die sich in der Hauptsache durch die Verwendung von Wismuttetroxyd, bezw. Natriumwismutat als Oxydationsmittel und durch die Reduktion der gebildeten Übermangansäure mittels Wasserstoffsuperoxyds, Ferrosulfats oder arseniger Säure unterscheiden. Die verschiedenen Vorschläge wurden geprüft und gleichzeitig mit entsprechend grösseren Einwägen Versuche ausgeführt, bei welchen das zeitraubende Auswaschen durch partielle Filtration der auf ein bestimmtes Volumen verdünnten oxydierten Lösung umgangen wurde. Bei der Herstellung der zu den Versuchen benutzten Eisenmanganlösungen wurden gewogene Mengen von Elektrolyteisen in Salpetersäure 1,2 D. gelöst und dieser Lösung aus Kaliumpermanganat bereitete Mangannitratlösung hinzugefügt, entsprechend einem Mangangehalt von 0,04, 0,10, 0,2, 0,5 und 1 %.

Je 50 *ccm* der Versuchslösungen, entsprechend einer Einwage von $\frac{1}{2}$ g, wurden mit Wismuttetroxyd, bezw. Natriumwismutat unter Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, durch Asbest filtriert, mit 3 % Salpetersäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und titriert. Bei der abgeänderten Arbeitsweise wurden je 75 *ccm* Lösung in einem 150 *ccm*-Kolben wie zuvor oxydiert, mit 3 % iger Salpetersäure bis zur Marke aufgefüllt, durch trockenen Asbest filtriert und 100 *ccm* des Filtrats, entsprechend 1 g Einwage, titriert.

Von den vorgeschlagenen Titerflüssigkeiten erwies sich die Wasserstoffsuperoxydlösung am wenigsten haltbar. Ferrosulfatlösung hält sich etwas länger, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt wird; doch ist eine Oxydation derselben durch die oxydierte und mit Sauerstoff gesättigte Lösung zu befürchten. Es wurde daher eine Lösung von arseniger Säure vorgezogen, die unbegrenzt haltbar ist. Zur Bereitung dieser Titerflüssigkeit wurden 4,5 g As_2O_3 und 15 g $NaHCO_3$ in wenig Wasser gelöst, die Lösung wurde auf 1 l verdünnt und auf eine Permanganatlösung eingestellt, welche 2,881 g chemisch reines $KMnO_4$ auf 1 l enthielt. 1 *ccm* entspricht 0,001 g Mn.

Ein Zusatz von 1 g Wismuttetroxyd, bezw. Natriumwismutat genügt im allgemeinen bei den Versuchslösungen zur Oxydation von 0,01 g Mangan, sofern die Reagenzien frisch sind. Ratsam ist es in jedem Falle, das Wismuttetroxyd, bezw. Wismutat vorher auf seine Wirksamkeit zu prüfen. Die Oxydation ist bei kräftigem Schütteln in etwa $\frac{1}{2}$ Minute

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 53, 289 (1914). — ²⁾ Stahl u. Eisen 37, 197 (1917). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 43, 649 und 651 (1904); 51, 574 (1912); 52, 48 (1913) u. 53, 283 (1914).

beendet, muss aber bei einer Temperatur unter 25°C . erfolgen, da die Ergebnisse bei höheren Temperaturen zu niedrig ausfallen. Die Arbeitsdauer schwankt zwischen 20 und 35 Minuten für je eine Bestimmung. Zu bemerken ist, dass Chrom und Kobalt das Ergebnis wesentlich beeinflussen, ersteres durch höhere, letzteres durch niedrigere Werte.

Bei Anwendung des Verfahrens auf Leitproben von Tiegelstahl, Thomasroheisen und Giessereiroheisen, deren Mangangehalt nach Volhard-Wolff bestimmt worden war, ergaben sich die grössten Abweichungen bei dem Thomasroheisen. Wahrscheinlich reicht bei diesem die angewandte Wismutmenge nicht aus, weil der Kohlenstoff und der Phosphor durch die Salpetersäure allein nicht vollständig oxydiert werden. Nach Jbbotson und Brearley¹⁾ lässt sich dies umgehen, wenn man zunächst in der Wärme eine geringe Menge Wismutat hinzufügt, dann abkühlt und nunmehr vollständig mit Wismutat oxydiert. Das in der Hitze sich hierbei abscheidende Mangansuperoxyd kann mit schwefliger Säure oder besser mit Kaliumnitrit in Lösung gebracht werden.

Die Anwendung von Bleisuperoxyd zur Oxydation des Mangans zu Permanganat bietet keine anderen Vorteile wie das Wismutverfahren. Es ist nur darauf hinzuweisen, dass die Oxydation in kochender Lösung und die Titration in der erkalteten Lösung geschehen muss. Die zu verwendende Salpetersäure muss vollständig chlorfrei und das Bleisuperoxyd manganfrei sein.

Aus dem Ergebnis der Arbeiten der Kommission ist zu ersehen, dass das Wismutverfahren als Leitmethode nicht in Betracht kommen kann und auch wegen der umständlichen Arbeitsweise, insbesondere durch Einhaltung einer 25°C . nicht übersteigenden Temperatur, als Betriebsverfahren nicht empfohlen werden kann. In einem Schlusswort über die Anwendbarkeit der verschiedenen maßanalytischen Manganbestimmungsverfahren werden noch einige Angaben gemacht, welche im wesentlichen schon den früheren Besprechungen der einzelnen Verfahren zu entnehmen sind. Hervorgehoben sei nur noch, dass das als Permanganatverfahren bezeichnete Volhard-Wolff'sche Verfahren als Leitmethode angesehen werden muss und die vielseitigste Anwendung sowohl bei der Untersuchung von Erzen als auch von Roheisen, Stahl und Ferromangan finden kann.

Max Müller¹⁾ führt die Differenzen bei den Manganbestimmungen im Stahl nach dem Permanganatverfahren auf die Verwendung von nicht völlig indifferentem und verunreinigtem Zinkoxyd zurück. Der durch Kaliumpermanganatlösung gefällte Manganniederschlag ballt sich dann oft sehr schwer oder fast gar nicht zusammen, sodass der Endpunkt der Titration nur schwer zu erkennen ist; nicht selten tritt vor der Fällung beim Kochen Trübung ein. In dem Zinkoxyd wurden häufiger nachgewiesen: Kalk, Magnesia, Schwermetalle, Spuren von Arsen, ferner Verunreinigungen, die Kaliumpermanganat reduzieren.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 43, 651 (1904). — ²⁾ Stahl u. Eisen 37, 28 (1917).

Es erscheint daher dringend erforderlich, das Zinkoxyd eingehend in folgender Weise auf seine Reinheit zu prüfen. 1 bis 2 g Zinkoxyd sollen sich in 10 bis 20 *ccm* verdünnter Essigsäure 1,040 D. ohne Rückstand lösen, die Lösung darf keine Trübung zeigen und muss, mit 20 *ccm* verdünntem Ammoniak versetzt, klar und farblos bleiben. Durch Ammoniumoxalat- oder Natriumphosphatlösung darf sie sich nicht verändern. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff muss sich ein rein weisser Niederschlag bilden. Die Lösung von 1 g Zinkoxyd in 10 *ccm* verdünnter Essigsäure darf nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Indigolösung (0,5 : 500) und 10 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure beim Schütteln die blaue Farbe nicht verlieren und muss die Abwesenheit von Nitrat ergeben. Die durch Eintragen von 1 g Zinkoxyd in 5 *ccm* Zinnchlorürlösung erhaltene Mischung darf nach kräftigem Schütteln während einer Stunde keine dunklere Färbung durch vorhandenes Arsen annehmen. Zur Prüfung auf Indifferenz gegen Permanganat werden in einem 300 *ccm*-Kolben 30 *ccm* verdünnte Salpetersäure bis zu 5—10 *ccm* eingeengt, nach dem Erkalten wird ein kleiner Überschuss von in kaltem Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyd hinzugegeben, bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und die Lösung sogleich durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 100 *ccm* des Filtrates werden sodann gekocht und kochend heiss mit einer Permanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung titriert.

Die kolorimetrischen und volumetrischen Methoden zur Bestimmung des Mangans im Stahl, welche auf der Oxydation zu Übermangansäure mittels Mennige oder Bleisuperoxyds beruhen, geben zuweilen durch die Wirkung des Kohlenstoffs auf die Übermangansäure ungenaue Resultate. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, verwendet G. Auchy¹⁾ das Filtrat von der Kieselsäurebestimmung. 2,351 g Stahl werden mit 50 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure bis zur Bildung weisser Dämpfe abgeraucht und dann mit Wasser gekocht. Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure bringt man auf 200 *ccm*, versetzt 25 *ccm* des Filtrats in einem Becherglase, welches bei 50 *ccm* eine Marke besitzt, mit Salpetersäure 1,2 D. bis zu dieser Marke und kocht 15 Minuten. Hierauf gibt man die Mennige hinzu, rührt gut um und vergleicht dann 5 *ccm* der über dem schnell sich absetzenden Bleisulfat und Bleioxyd befindlichen Lösung im Kolorimeterröhrchen mit der Vergleichslösung.

Der Papierkoeffizient ist für Betriebszwecke genügend konstant; die Ermittlung geschieht durch mehrfache Analyse eines Stahles von genau bekanntem Mangangehalt unter den obigen Bedingungen bei stufenweiser Abänderung des Permanganatüberschusses. Zur Titerstellung der Permanganatlösung kann man sich desselben Normalstahles bedienen, wobei man jedoch die Filtration über Asbest vornimmt, um vom Papierkoeffizienten unabhängig zu sein.

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 1, 813 (1909); durch Chem. Ztg. 34, R. 68 (1910).

Ernst Szász¹⁾ weist auf die alte, nur wenig gebräuchliche Methode von Meinecke²⁾ hin und empfiehlt dieselbe als Schnellmethode zur Manganbestimmung für all' jene Fälle, wo die Persulfatmethode nicht in Betracht kommen kann. Das anscheinend verwickelte Verfahren ist bei alledem einfach und zuverlässig und lässt sich ausserordentlich rasch durchführen. Szász gibt die folgende Beschreibung der Methode mit den von ihm eingeführten Einzelheiten und kleinen Abänderungen. Erforderlich sind: 1. Lösungssäure. 150 *ccm* Salpetersäure D. 1,4 + 50 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure + 400 *ccm* Wasser. 2. Chromsäurelösung. 50 *g* krystallisierte Chromsäure in 100 *ccm* Wasser. 3. Chlorbaryum-Zinkoxyd-Emulsion. 125 *g* Zinkoxyd werden mit 450 *ccm* kalt gesättigter Chlorbaryumlösung verrieben und mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt. (Beide Reagenzien »indifferent gegen Permanganat«). 4. Chlorzinklösung. In Salzsäure von 1,12 D. trägt man so lange Zinkoxyd ein, bis eine kleine Menge auch bei Siedehitze ungelöst bleibt. Dann fügt man noch kochend Permanganat bis zur Rosafärbung zu, lässt 24 Stunden stehen und filtriert durch ein dickes Filter. 5. Salzsäure von 1,12 D. 6. Eingestellte Permanganatlösung. 2 *g* Salz auf 1 *l*; 1 *ccm* = etwa 0,001 *g* Mn. 7. Antimonchlorürlösung. 3 *g* Antimontrioxyd in 250 *ccm* Salzsäure 1,12 D. gelöst und auf 1 *l* verdünnt; 3 *ccm* = etwa 2 *ccm* Permanganatlösung.

Bei Ausführung der Methode werden 2 *g* Stahl oder Roheisen in einem $\frac{1}{2}$ *l*-Messkolben mit 30 *ccm* der Lösungssäure in Lösung gebracht. In Salpetersäure schwer lösliche Stähle behandelt man zunächst mit 22,5 *ccm* einer Mischung von 25 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure und 200 *ccm* Wasser und fügt erst nach erfolgter Lösung 7,5 *ccm* Salpetersäure 1,4 D. hinzu. Die Lösung erhitzt man unter Zusatz von 2 *ccm* der Chromsäurelösung eine Minute zum Sieden, fügt etwa 200 *ccm* kaltes Wasser hinzu, kühlt ab und versetzt mit 100 *ccm* der gut aufgeschüttelten Chlorbaryum-Zinkoxyd-Emulsion. Nach kräftigem Durchschütteln kühlt man nochmals rasch ab, füllt zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein 32 *cm*-Faltenfilter (Schleicher und Schüll No. 588) in einen Messkolben 250 *ccm* Flüssigkeit. In einem zweiten $\frac{1}{2}$ *l*-Messkolben hält man bereit: 20 *ccm* der Chlorzinklösung und so viel eingestelltes Permanganat, dass ein Überschuss von mindestens einem, am günstigsten 1—3 *ccm*, vorhanden ist. Hierzu (nicht umgekehrt) schüttet man unter stetem Umschwenken, sodass überall in der Flüssigkeit ein ständiger Permanganatüberschuss vorhanden ist, die abfiltrierten 250 *ccm* Flüssigkeit kalt hinzu, füllt zur Marke auf, mischt und nimmt von der durch ein 24 *cm*-Faltenfilter filtrierten Lösung wieder 250 *ccm* = 0,5 *g* Einwage. Den 250 *ccm*-Kolben spült man hierbei dreimal mit den ersten durchlaufenden Anteilen aus und hält das Filter immer möglichst voll

¹⁾ Chem. Ztg. 40, 810 (1916). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 24, 430 (1885) und 43, 570 (1904).

Flüssigkeit. In einem Titrierstutzen hat man vorbereitet: 30 *ccm* Salzsäure 1,12 D. und etwas mehr der Antimonchlorürlösung als zur Entfärbung des Permanganatüberschusses nötig ist. In diese Mischung schüttet man die obigen 250 *ccm* Flüssigkeit und titriert die nun farblos gewordene Mischung mit Permanganat zurück. Das Verhältnis $\text{Sb Cl}_3 : \text{K Mn O}_4$ wird im Anschluss an eine Titration festgestellt.

Dem Verbräuche des Filtrierpapiers entsprechend ist ein empirischer Papierkoeffizient in Rechnung zu stellen, der bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen beträgt:

Bei Überschuss von	1	2	3	4	5 <i>ccm</i> K Mn O_4
	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70 „ „

Zur Fällung des Mangans mit Ammoniak unter Zusatz eines Oxydationsmittels hat Gregory Torossian¹⁾ an Stelle von Brom oder Bromwasser Natriumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd empfohlen. Er gibt zu der heissen Manganlösung gepulvertes Natriumsuperoxyd in kleinen Mengen, bis die Reaktion alkalisch ist, und erhält dabei das gesamte Mangan als dunkelbraunes Mangandihydroxyd in Form eines körnigen, sich rasch absetzenden Niederschlags. Soll das Natrium in der Lösung vermieden werden, so versetzt man die Manganlösung mit einigen Tropfen einer 10 % igen Wasserstoffsuperoxydlösung, erhitzt zum Kochen und gibt Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Das Wasserstoffsuperoxyd ist der Manganlösung vor dem Ammoniak zuzufügen, weil anderenfalls das Mangan nur unvollständig gefällt wird.

J. A. Cashmore²⁾ löst zur Bestimmung des Mangans im Stahl 1 oder 2 *g* der Probe in 25 *ccm* Salzsäure, gibt einige Kristalle Kaliumchlorat hinzu und verdampft, bis das freie Chlor verjagt ist. Man verdünnt die Lösung in einem 1200 *ccm* fassenden Kolben auf etwa 400 *ccm*, bringt zum Kochen und versetzt zur Fällung des Eisens mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd im Überschuss, worauf man noch etwa zwei Minuten weiter im Kochen erhält. Hierauf filtriert man durch ein dichtes Filter, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und gibt zu dem auf etwa 60° C. erhitzten Filtrat ungefähr 1 *g* Ammoniumpersulfat. Dann fügt man überschüssiges Ammoniak hinzu, bis sich das abgeschiedene Zinkhydroxyd wieder gelöst und das Mangan als Manganperoxyd vollständig abgeschieden hat. Nachdem man noch einige Minuten zum Kochen erhitzt hat, filtriert man ab, wäscht den Niederschlag zwei- bis dreimal mit starkem Ammoniak und hierauf mit heissem Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wird in der Muffel eingeäschert und als Mn_3O_4 gewogen. Bei genauen Bestimmungen ist es ratsam, das Mn_3O_4 in Salzsäure zu lösen, etwas Salpetersäure zuzugeben und die Fällung des Mangans mit Persulfat und Ammoniak zu wiederholen.

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 8, Nr. 7 (1916); durch Chem. News 114, 196 (1916). — ²⁾ Chem. News 114, 239 (1916).

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Mangans in Schnelldrehstählen lassen sich nach C. T. Nesbitt¹⁾ in drei Klassen einteilen. Die gewichtsanalytische oder basische Azetatmethode, die Zinkoxyd- oder Kadmiumkarbonatmethode und die mehr oder weniger direkten Wismutatmethoden. Sämtliche Methoden sind natürlich auch bei reinem Kohlenstoffstahl anwendbar.

Bei der bekannten gewichtsanalytischen Methode werden 4 g Stahl in Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure oxydiert, auf ein kleines Volumen eingekocht, mit verdünnter Salzsäure (30 ccm HCl und 70 ccm H₂O) aufgenommen, gekocht und die Wolframsäure abfiltriert. Im Filtrate wird das Eisen nach dem Azetatverfahren in bekannter Weise gefällt, die aufgekochte Flüssigkeit auf 1 l gebracht und nach Feststellung der Temperatur durch ein trockenes Filter filtriert. Von dem Filtrate misst man bei der festgestellten Temperatur 500 ccm ab, dampft ein, scheidet das Mangan wie üblich mit Brom und Ammoniak ab und bestimmt es als Mn₃O₄.

In Fällen, wo kein Brom zur Verfügung stand, wurden 500 ccm des Filtrats mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zum Abrauchen verdampft, der Rückstand wurde mit 60 ccm Salpetersäure 1,2 D. aufgenommen und das Mangan nach der Oxydation durch Wismutat mit Ferrosulfat und Permanganat titriert. Dieses Verfahren ergab gegenüber der gewichtsanalytischen Methode etwas zu niedrige Resultate (bei 0,35% Mn 0,03—0,06%). Bei weiteren Abänderungen wurde das Brom durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen versucht. 500 ccm des obigen Filtrats wurden auf 200 ccm eingengt, erforderlichenfalls filtriert, nach Zusatz von 1 g Ammoniumpersulfat gekocht, das Mangan mit Ammoniak gefällt und als Mn₃O₄ bestimmt. Die Methode ergab bei Verwendung von reinem Persulfat sehr gute Resultate, bei unreinem Persulfat müssen die in dem gewogenen Mn₃O₄ enthaltenen Verunreinigungen (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ etc.) bestimmt und in Abzug gebracht werden. Die Abscheidung des Mangans durch Chlor, bezw. Kaliumchlorat und Salzsäure unter Zusatz von Ammoniak ist nur in verhältnismäßig reinen, nur wenig Ammonsalze enthaltenden Lösungen ausführbar. Die gleichen Bedingungen sind auch bei der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd zu beachten.

Nach der Zinkoxyd- oder der Kadmiumkarbonatmethode werden 4 oder 5 g Stahlspäne in 60 ccm 25% iger Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird mit 5 ccm konzentrierter Salpetersäure oxydiert, auf ein kleines Volumen eingekocht und mit 60 ccm Salpetersäure 1,2 D. aufgenommen. Man filtriert die Wolframsäure ab, wäscht aus, verdünnt das Filtrat auf etwa 400 ccm und gibt aufgeschlämmtes Zinkoxyd oder Kadmiumkarbonat hinzu, bis Eisen und Chrom vollständig niederge-

4) Chem. News 115, 61 (1917).

schlagen sind. Hierauf bringt man auf 500 *ccm*, filtriert durch ein trockenes Filter und kocht 250 *ccm* des Filtrats auf die Hälfte ein. Dann versetzt man mit 10 *ccm* konzentrierter Salpetersäure, kühlt ab, gibt Wismutat hinzu, filtriert durch Asbest, wäscht mit verdünnter Salpetersäure aus und titriert mit Ferrosulfat und Permanganat. Bessere Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Fällung mit Zinkoxyd, bezw. Kadmiumkarbonat in der Kälte vorgenommen wurde, obwohl gewöhnlich die Fällung bei Siedetemperatur empfohlen wird. Die Methode ergibt gegenüber dem gewichtsanalytischen Verfahren leicht zu niedrige Werte, bei 0,4 % Mn betrug die Abweichung bis zu 0,06 %. Versuche, im Filtrate der Zinkoxydfällung das Mangan nach der Oxydation mit Brom oder Chlor mit Ammoniak abzuschcheiden, führten nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

Bei direkter Anwendung der Wismutatsmethode empfiehlt sich die folgende Arbeitsweise: Man löst 1,1 *g* Stahlspäne in 12 *ccm* konzentrierter Salzsäure, gibt 5 *ccm* konzentrierte Salpetersäure hinzu und dampft bis zur Sirupdicke, aber nicht bis zur vollständigen Trockne ein. Dann fügt man genau 7 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure zu, spült die Wandungen des Becherglases mit Wasser ab und erhitzt auf einer Eisenplatte, bis 15 Minuten lang sehr dicke weisse Dämpfe entweichen. Man kühlt ab, nimmt mit 30 *ccm* Salpetersäure 1,2 D. und 20 *ccm* Wasser auf, kocht und filtriert die Wolframsäure ab. Zu dem Filtrate gibt man 15 *ccm* konzentrierte Salpetersäure, kocht auf, fügt etwas Wismutat hinzu, klärt die Lösung durch Zusatz von 10 *ccm* schwefliger Säure, entfernt die letztere durch Kochen und kühlt rasch ab. Nun oxydiert man mit etwa 0,2 *g* Natriumwismutat, schüttelt 2 oder 3 Minuten, filtriert durch Asbest unter Absaugen, wäscht mit 3 % iger Salpetersäure aus und titriert mit $\frac{n}{10}$ FeSO_4 und $\frac{n}{10}$ KMnO_4 . Als Endreaktion ist die bleibende, 5 Minuten andauernde Rotfärbung anzunehmen; es ergeben sich alsdann bei Verwendung von $\frac{n}{10}$ Lösungen mit der gewichtsanalytischen Methode gut übereinstimmende Werte. Bei Einstellung der Titrationsflüssigkeiten nach dem gleichen Verfahren wird man natürlich von einer bestimmten Endreaktion bis zu einem gewissen Grade unabhängig.

Zur Erzielung genauer Resultate müssen die folgenden Punkte genau beachtet werden: Das Wolfram muss vollständig oxydiert und entfernt werden, alles Chrom muss vollkommen oxydiert sein, was zunächst durch das starke Abrauchen mit Schwefelsäure und später durch die schweflige Säure erreicht wird. Ausserdem dürfen keine Chloride mehr zugegen sein. Nach Entfernung der schwefligen Säure darf das Kochen nicht länger als eine Minute fortgesetzt werden, weil sonst eine teilweise Oxydation des Chroms zu befürchten ist.